

SURFACE HARDENING SILICONE SEALANT COMPOSITION

Patent Number: JP59155483

Publication date: 1984-09-04

Inventor(s): SHIMIZU CHIYUKI

Applicant(s): TOUSHIBA SILICONE KK

Requested Patent: JP59155483

Application Number: JP19830029221 19830225

Priority Number(s):

IPC Classification: C09K3/10; C08K5/54; C08K5/55; C08L83/06

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the titled composition having excellent adhesive property, etc. prepared by adding an organoaminoxy group-containing organic silicon compd., an inorganic filler and a boric acid ester to a specified poly-diorganosiloxane.

CONSTITUTION: The surface hardening silicone sealant composition is prepared by adding (B) 0.1-30pts.wt. organic silicon compd. having, on an average, two or more organoaminoxy groups in the molecule [e.g. Si(ONEt₂)₄, where Et is an ethyl group], (C) 5-300pts.wt. inorganic filler (e.g. calcium carbonate) and (D) 0.01-10pts.wt. boric acid ester of formula, B(OR)₃ (where R is a 1-8C univalent hydrocarbon group) [e.g. B(OCH₃)₃] to (A) 100pts.wt. poly-diorganosiloxane which is blocked with a silanol group at the terminal and has a viscosity of 100-20,000cSt.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭59—155483

⑩ Int. Cl.³
 C 09 K 3/10
 C 08 K 5/54
 5/55
 C 08 L 83/06

識別記号 厅内整理番号
 CAF 7419—4H
 CAM 6681—4J
 CAM 7016—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月4日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 7 頁)

④ 表面硬化性シリコーンシーリング材組成物

大田市宝町126—1

⑤ 特 願 昭58—29221

⑦ 出 願 人 東芝シリコーン株式会社
 東京都港区六本木6丁目2番31
 号

⑥ 出 願 昭58(1983)2月25日

⑧ 代 理 人 弁理士 津国肇

⑨ 発 明 者 清水千之

明細書

1. 発明の名称

表面硬化性シリコーンシーリング材組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 実験がシラノール基で封鎖され、25℃における粘度が100～200,000cStであるポリジオルガノシロキサン 100重量部、

(B) 分子中に平均2個を超える数のオルガノアミノキシ基を含有する有機ケイ素化合物 0.1～30重量部、

(C) 無機質充填剤 5～300重量部、及び

(D) 一般式； $B(COR)_3$

[式中、Rは炭素原子数1～8個の1価の炭化水素基を変わす。]

で示されるホウ酸エステル 0.01～10重量部から成ることを特徴とする表面硬化性シリコーンシーリング材組成物。

2. (A) 成分の有機基が85%以上メチル基である特許請求の範囲第1項記載の表面硬化性シリコーンシーリング材組成物。

3. (B) 成分のアミノキシ基に結合する有機基がエチル基である特許請求の範囲第1項記載の表面硬化性シリコーンシーリング材組成物。

4. (C) 成分の無機質充填剤が炭酸カルシウムである特許請求の範囲第1項記載の表面硬化性シリコーンシーリング材組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、表面硬化性シリコーンシーリング材組成物に関し、更に詳しくは、建築物目地部のシーリング材として好適であり、室温において表面硬化性を有する、ポリオルガノシロキサンを主成分とするシーリング材組成物に関する。

室温で硬化してゴム状弾性体となるポリオルガノシロキサン組成物は、耐熱性、耐寒性及び耐候性が優れ、且つ、温度による物性変化が少ないとこと、オゾンや紫外線による劣化が少ないとこと等から建築用シーリング材として広く用いられている。しかし、これら硬化性のポリオルガノシロキサン組成物は、被着体との接着性を得るために、被着体の前処理が必要であり、被着体の種類に

よっては接着が不可能な場合もあった。

本発明者は、上記問題点の解決方法を検討した結果、先に、特開昭57-90045号公報において開示した如く、シラノール基末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとオルガノアミノキシ基含有有機ケイ素化合物との反応によって室温で硬化してゴム状弹性体を与える型のポリオルガノシロキサン組成物に、20℃において0.1mmHg以上の蒸気圧を有する第二級の一価アルコールを添加したものが、この組成物を硬化させた場合に、表面は硬化して彈性被膜を形成するが、内部は粘着性を保っている硬化物を与える。被着体の被着面の前処理を必要とすることなく種々の被着体への接着が可能なシリング材が得られることを見い出した。このシリング材組成物は、通常の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物では接着不可能な被着体に対しても接着することが可能なものである。しかし、この組成物を目地深さが浅いものに適用した場合には、被着体とシリング材の表面層部分（以下、「表面部」と称する。）との接着面にお

た。

即ち、本発明の表面硬化性シリコーンシリング材組成物は、

- (A) 末端がシラノール基で封鎖され、25℃における粘度が100～200,000cStであるポリジオルガノシロキサン、100重量部、
- (B) 分子中に平均2個を超える数のオルガノアミノキシ基を含有する有機ケイ素化合物0.1～30重量部、
- (C) 無機質充填剤5～300重量部、及び
- (D) 一般式：B(O_nR)₃

[式中、Rは炭素原子数1～8個の1価の炭化水素基を表わす。]

で示されるホウ酸エステル、0.01～10重量部から成ることを特徴とするものである。

以下において、本発明を更に詳しく説明する。

本発明において使用される(A)成分のポリジオルガノシロキサンは、室温で硬化する縮合型ポリシロキサン組成物に通常用いられるシラノール基末端封鎖ポリジオルガノシロキサンと同一のもの

けるゴム状硬化部分の接着性が乏しいため、十分な接着性を有さないという問題点を有している。

又、特開昭58-88951号公報にはアルコール化合物、アルコキシ基含有有機ケイ素化合物の少なくとも一つを添加する方法が提案されている。しかしながら、この方法においても前記と同様の問題点が残されている。

本発明の目的は、目地深さが深い目地においても被着体との良好な接着性を有し、且つ、室温において表面硬化性を有し、遮光物目地部のシリング材として好適であるポリオルガノシロキサンを主成分とするシリコーンシリング材組成物を提供することにある。

本発明者は、上記問題点の解決方法を更に検討した結果、シラノール基末端封鎖ポリジオルガノシロキサン組成物とオルガノアミノキシ基含有有機ケイ素化合物との反応によって硬化する型の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に、ホウ酸エステルを添加することにより、上記目的が達成されることを見い出し本発明を完成するに到った。

である。かかる(A)成分は、シリング材に適度の作業性を付与すると共に、建築用のシリング材として使用するに適した物理的性質を付与するために、25℃における粘度が100～200,000cStの範囲にあることが必要である。粘度が100cSt未満であると反応完結後における伸び率の発現が不充分であり、一方、200,000cStを超えると均一な組成物が得られず、押し出し作業性も低下する。特に好ましい粘度範囲は、これら両者の性質を調和することから500～50,000cStの範囲である。

ポリジオルガノシロキサンのケイ素原子に直接結合する有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びヘキシル基等のアルキル基；ビニル基及びアリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；並びに3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基及びβ-シアノエチル基等の1価の置換炭化水素基等が例示される。これらの中でも合成

が容易であることから、メチル基、ビニル基又はフェニル基等の一極の炭化水素基が好ましく、とりわけ、メチル基を使用した場合には、原料中間体が最も容易に得られるばかりでなく、ポリシロキサンの重合度と比較して最も低粘度のものを与え、且つ、シーリング材の押し出し作業性と物性のバランスが向上することから、全有機基の85%以上がメチル基であることが好ましく、実質的に全ての有機基がメチル基であることが更に好ましい。ただし、硬化後のシーリング材に耐寒性や耐熱性が要求される場合には、有機基の一部にフェニル基を用いることが好ましい。

本発明において使用される(B)成分のオルガノアミノキシ基を含有する有機ケイ素化合物は、

(A) 成分のポリジオルガノシロキサンの末端シラノール基と脱ヒドロキシルアミン反応を行ない、該ポリジオルガノシロキサンの架橋及び鎖長延長を行なうものであり、シラン誘導体又は鋼状、環状もしくは分岐状のシロキサン誘導体であってもよい。(B) 成分の有するオルガノアミノキシ基の

数は、使用後速やかに増粘してシーリング材としての機能を発揮させる目的から、分子中に平均2個を超える数で存在することが必要であり、且つ十分な可使時間を確保する目的から、平均3個未満の数であることが必要である。特に良好な反応性と優れた物理的性質を有するシーリング材を得る目的から、1分子中に2個又は3個のオルガノアミノキシ基を含有する環状ポリシロキサンを組み合わせて使用することが好ましい。オルガノアミノキシ基に結合する有機基としては、例えは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシリ基等の一価の炭化水素基2個か、ブチレン基、ペンチレン基等の2価の炭化水素基1個が挙げられる。これらの中でもエチル基を使用することが、原料入手が容易であること、合成が容易であること、反応性が良好であること及び放出するオルガノヒドロキシリアルアミンの揮散が容易であること等の理由から好ましい。かかるオルガノアミノキシ基を含有する有機ケイ素化合物の例としては、次のものが挙げられる。尚、以下簡略

のために、各有機ケイ素化合物に関して次の略号を用いる。

(略号)

Me: メチル基、Et: エチル基、Bu: プチル基、
 Vi: ビニル基、Ph: フェニル基。
 Si(ONEt₂)₄, MeSi(ONEt₂)₃, PbSi(ONMe₂)₃,
 PhSi(ONEt₂)₃, MeSi[ON(CH₂)₄]₃,
 Et₂NOMe₂SiSiMe₂ONEt₂, Et₂NOMe₂SiOSiMe₂ONEt₂,
 Et₂NOMe₂SiOPh₂SiOSiMe₂ONEt₂,
 Me₃SiO[MeSiO]₂SiMe₃, [MeSiO]₄,
 ONEt₂ ONEt₂

$$\text{Me}_2\text{SiO}^{\pm}\text{[MeSiO}^{\pm}]_3 \cdot 4\text{Me}_2\text{SiO}^{\pm}_2\text{[MeSiO}^{\pm}]_2 \cdot \text{ONET}_2$$

$$\text{fMeBuSiO}^{\pm}\text{[MeSiO}^{\pm}]_3 \cdot \text{fMeBuSiO}^{\pm}_2\text{[MeSiO}^{\pm}]_2 \cdot \text{ONET}_2$$

$$\text{MeSi}[\text{OMe}_2\text{SiONET}_2]_3 \cdot \text{PhSi}[\text{OMe}_2\text{SiONET}_2]_3$$

このようなオルガノアミノキシ基含有有機ケイ素化合物の配合量は、(A) 成分・100重量部に対して 0.1~30重量部、好ましくは 1~15重量部である。オルガノアミノキシ基含有有機ケイ素化合物

の配合量が 0.1重量部未満であると、シラノール末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとの反応速度が速くなつて十分な作業時間が得られず、一方、30重量部を超えると、反応速度が遅くなり、シリング材としての機能を発揮するまでの時間が長くなり、その間に焼れ落ちや電離の発生等の問題が生じ易くなる。

本発明において使用される (C) 成分の無機質充填剤は、シーリング材の使用目的及び処理条件に合わせて、シーリング材に適度の粘性を付与し、建築用シーリング材に要求される物理的性質を満足するためのものであり、無機質の微粉末であれば特に制限はない。かかる無機質充填剤としては、例えば、煙霧質シリカ、沈澱シリカ、シリカエアロゲル、粉碎シリカ、ケイソウ土、酸化鉄、酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、これらから成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものが使用される。これらの無機質充填剤の中でも、炭酸カルシウムを使用することが、伸び率が高く、且つ、モジュラスが低いシーリング材が得ら

れることから特に好ましい。

このような無機質充填剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して5~300重量部、好ましくは30~200重量部である。無機質充填剤の量が5重量部未満であると、建築用シーリング材として使用するに必要な非流動性が得られず、一方、300重量部を超えると作業性が低下する。

かかる無機質充填剤は、更に、着色材として、例えば、酸化チタン、酸化コバルト、赤色酸化鉄、カーボンブラック及びフタロシアニン系顔料等の顔料を、着色材として通常使用されている量で適宜添加したものであってもよい。

本発明において使用される(D)成分のホウ酸エスチルは、シリコーンシーリング材組成物の硬化に際し、組成物表面を硬化せしめて良好なゴム弹性体化し、内部は粘着性を帯びた半硬化状態を保たせる機能を有すると共に、被着体の前処理を要することなく種々の被着体への優れた接着性を付与する機能をも有する必須の成分である。

かかるホウ酸エスチルは、一般式：

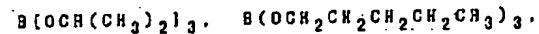
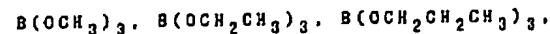
成物は、(A)成分及び(C)成分からなる本体と、硬化剤としての(D)成分並びに添加剤としての(D)成分の3成分をそれぞれ別の容器に保存し、使用時に3成分を混合して使用することが好ましい。

上記組成から成る本発明の表面硬化性シリコーンシーリング材組成物は、これらを使用した場合に、硬化物表面は硬化して弹性被膜を形成するが、硬化物内部は粘着性を保持しているものである。又、被着体との良好な接着性を有するため、被着体の前処理を要することなく種々の被着体に適用することが可能なものであり、表層部における接着性も優れたものである。そのため、目地深さの浅い目地においても良好な接着性を発現するものである。このような利点を有する本発明の表面硬化性シリコーンシーリング材組成物は、建築用のシーリング材として使用するに適したものであり、シーリング材として引張或いは圧縮に要する応力が極めて小さいため、建造物目地部の変動に対して優れた適応性を有するものである。

B (C R) 3

で示されるものであり、式中のRが炭素原子数1~8個の一価の炭化水素基であるものが使用される。Rの炭素原子数が8個より多いと、硬化物表面部のゴム弹性の発現が不十分となるばかりでなく、硬化物内部の粘着性の発現も乏しくなるため好ましくない。

かかる(D)成分としては、例えば、次のような化合物が挙げられる。



このようなホウ酸エスチルの配合量は、(A)成分100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。ホウ酸エスチルの量が0.01重量部未満であると、組成物内部の粘着性及び硬化物表面部の被着物に対する接着性の発現が不十分となり、一方、10重量部を超えると硬化物表面部のゴム弹性の発現が不十分となる。

本発明の表面硬化性シリコーンシーリング材組

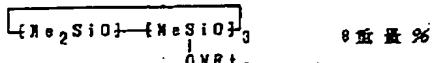
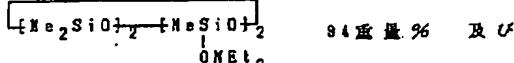
以下において実施例を掲げ、本発明を更に詳しく説明する。

尚、実施例中、部はすべて重量部を表わす。

実施例 1

25°Cにおける粘度が5,000cStのシラノール基末端封鎖ポリジメチルシロキサン100部に、平均粒径1μの重質炭酸カルシウム50部及び平均粒径0.2μのステアリン酸処理軽質炭酸カルシウム50部を添加し、ニードーを用いて混合し、ベースコンパウンドを得た。

かかるベースコンパウンド100部に



から成る架橋剤混合物3.0部並びに第1表に示したホウ酸エスチルを混合して本発明に係る試料10~13を調製した。同時に、比較例として、ホウ酸エスチルのかわりに一価アルコールを使用した試料14及びホウ酸エスチルを添加していない試料15

第1表

を調整した。

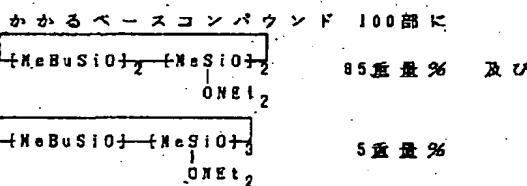
それぞれの試料を用いて第1図に示した試験体(被着体: 50mm × 50mm、厚さ30mm)のモルタル、目地深さ(H): それぞれ、5mm, 10mm及び15mm、目地幅(W): 12mm、目地長さ(L): 50mmを作成した。作成した試験体を常温で14日間養生硬化し、50℃温水中に48時間浸漬した後、引張試験を行なった。それらの結果を第1表に同時に示した。又、養生完了後の試験体の断面を第2図に示した。

試料番号		10	11	12	13	14	15	
B(OCH ₃) ₃		0.25	—	—	—	—	—	
B(OCH ₂ CH ₃) ₃		—	0.25	—	—	—	—	
B(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃		—	—	0.25	—	—	—	
B(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃		—	—	—	0.25	—	—	
(CH ₃ CH ₂) ₂ CHOH		—	—	—	—	0.50	—	
目 地 深 さ	15mm	破断時伸び [%]	1380	1500	1330	1280	1450	80
		最大引張応力 [kgf/cm ²]	0.22	0.28	0.31	0.37	0.35	1.45
	10mm	収縮破壊率 [%]	100	100	100	100	100	0
		破断時伸び [%]	1450	1410	1270	1380	1040	80
	5mm	最大引張応力 [kgf/cm ²]	0.75	0.52	0.50	0.68	0.70	1.37
		収縮破壊率 [%]	100	100	100	100	80	0
		破断時伸び [%]	1440	1350	1220	1210	970	80
		最大引張応力 [kgf/cm ²]	1.88	1.82	1.87	2.05	1.72	1.48
		収縮破壊率 [%]	100	100	100	100	0	0

以上の結果から明らかなように、本発明のシリコーンシーリング材組成物は優れた物理的性質を有するものであることが確認された。

実施例2

25℃における粘度が3,000cStのシラノール基末端封鎖ポリジメチルシロキサン100部に、平均粒径0.8μのロジン酸処理軽質炭酸カルシウム65部を添加し、ニードラーを用いて混合し、ベースコンパウンドを得た。



から成る架橋剤混合物4.0部並びに第2表に示したホウ酸エステルを混合して本発明に係る試料20~22を調製した。同時に、比較例として、ホウ酸エステルのかわりに一価アルコールを使用した試料23及びホウ酸エステルを添加していない試料24を調製した。

それぞれの試料を用い、被着体として、モルタルの代わりに素焼タイルを用いた他は、全て実施例1と同様にして試験を行なった。それらの結果を第2表に同時に示した。

特開昭59-155483(6)

第2表

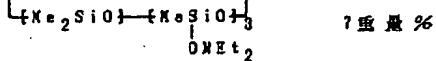
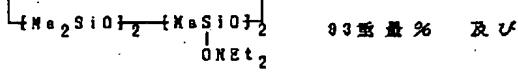
試料番号		20	21	22	23	24	
B(OCH ₂ CH ₃) ₃		0.5	—	—	—	—	
B(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃		—	0.5	—	—	—	
B(OCH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃) ₃		—	—	0.5	—	—	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array}$		—	—	—	0.75	—	
目 地 深 さ	15mm	破断時伸び [%]	1410	1480	1380	1420	40
	10mm	最大引張応力 [kgf/cm ²]	0.41	0.32	0.37	0.22	1.05
	5mm	収縮破壊率 [%]	100	100	100	100	0
目 地 深 さ	15mm	破断時伸び [%]	1480	1380	1300	880	40
	10mm	最大引張応力 [kgf/cm ²]	0.65	0.81	0.73	0.88	1.12
	5mm	収縮破壊率 [%]	100	100	100	20	0
目 地 深 さ	15mm	破断時伸び [%]	1270	1280	1050	310	80
	10mm	最大引張応力 [kgf/cm ²]	2.08	2.01	1.80	1.80	1.20
	5mm	収縮破壊率 [%]	100	100	100	0	0

以上の結果から明らかのように、本発明のシリコーンシーリング材組成物は優れた物理的性質を有するものであることが確認された。

実施例3

25°Cにおける粘度が10,000cStのシラノール基末端封鎖ポリジメチルシロキサン100部に、平均粒径0.5μのステアリン酸処理軽質炭酸カルシウム50部及び平均粒径0.05μのステアリン酸処理重質炭酸カルシウム50部を添加し、ニーダーを用いて混合し、ベースコンパウンドを得た。

かかるベースコンパウンド100部に



から成る架橋剤混合物2.5部並びに第3表に示したホウ酸エステルを混合して本発明に係る試料30及び31を調製した。同時に、比較例として、ホウ酸エステルのかわりに一価アルコールを使用した試料32及びホウ酸エステルを添加していない試料

33を調製した。

それぞれの試料を用い、接着体として、モルタルの代わりに軽量充填コンクリートを用いた他は、全て実施例1と同様にして試験を行なった。それらの結果を第3表に同時に示した。

第3表

試料番号		30	31	32	33	
B(OCH ₂ CH ₃) ₃		0.25	—	—	—	
B(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃		—	0.25	—	—	
(CH ₃ CH ₂) ₂ CHOH		—	—	0.5	—	
目 地 深 さ	15mm	破断時伸び [%]	1480	1570	1810	110
	10mm	最大引張応力 [kgf/cm ²]	0.29	0.28	0.22	1.37
	5mm	収縮破壊率 [%]	100	100	90	0
目 地 深 さ	15mm	破断時伸び [%]	1430	1450	1010	100
	10mm	最大引張応力 [kgf/cm ²]	0.68	0.55	0.87	1.34
	5mm	収縮破壊率 [%]	100	100	20	0
目 地 深 さ	15mm	破断時伸び [%]	1330	1420	360	120
	10mm	最大引張応力 [kgf/cm ²]	1.35	1.28	1.86	1.45
	5mm	収縮破壊率 [%]	100	100	0	0

特開昭59-155483(ア)

以上の結果から明らかなように、本発明のシリコーンシーリング材組成物は優れた物理的性質を有するものであることが確認された。

実施例 4

25°Cにおける粘度が7,500cStのシラノール基末端封鎖ポリジメチルシロキサン100部に、平均粒径0.5μの軟質炭酸カルシウム50部及び平均粒径0.05μのステアリン酸処理軟質炭酸カルシウム25部を添加し、ニードラーを用いて混合し、ベースコンパウンドを得た。

かかるベースコンパウンド100部に



から成る架橋剤混合物3.0部並びに第4表に示したホウ酸エステルを混合して本発明に係る試料40~48を調製した。

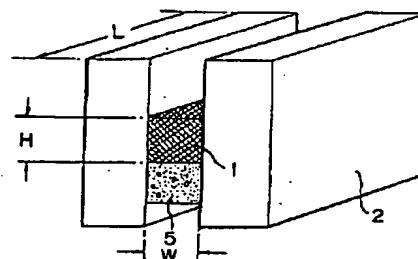
上記試料40~48を用いて第1図に示した試験体(被着体:モルタル、目地深さ:12mm)を作成し

た。作成した試験体を、それぞれ、常温で14日間発生硬化させた。次いで、それぞれの試験体を疲労試験機に取り付け、±20%の圧縮及び伸長となるように繰り返し20,000回の圧縮、伸長変形を与えた後、各試料の異常の有無を観察した。それらの結果を第4表に示した。

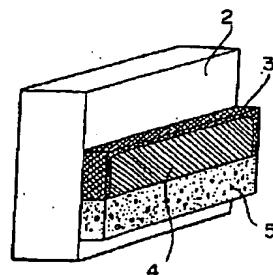
第4表

試料番号	40	41	42	43	44	45	46
B(OCH ₃) ₃	0.5	—	—	—	—	—	—
B(OCH ₂ CH ₃) ₃	—	0.5	—	—	—	—	—
B(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃	—	—	0.25	0.5	0.75	—	—
B(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₃	—	—	—	—	—	0.5	—
B(OCH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃) ₃	—	—	—	—	—	—	0.5
繰り返し疲労試験後の異常の有無	異常は認められず	同左	同左	同左	同左	同左	同左

第1図



第2図



以上の結果から明らかなように、本発明の表面硬化性シリコーンシーリング材組成物は、20,000回後の繰り返し疲労試験の後においても、異常は認められず、優れた耐久性を有していることが確認された。

4. 図面の簡単な説明

第1図は引張試験及び繰り返し疲労試験用の試験体の概念図、第2図はその断面図を表わす。

1 …… 試料、 2 …… 被着体、

3 …… 試料(ゴム状硬化層)、

4 …… 試料(粘着性半硬化層)、

5 …… 硬質ウレタンフォーム(独立泡)、

H …… 目地深さ、 W …… 目地幅、

L …… 目地長さ。